# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

(43)Date of publication of application: 21.09.1993

(51)Int.Cl. H01L 33/00 H01S 3/18

(21)Application number: 04-045809 (71)Applicant: SHARP CORP

(22)Date of filing: 03.03.1992 (72)Inventor: HOSOBANE HIROYUKI SUYAMA NAOHIRO

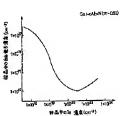
YOSHIDA TOMOHIKO KANEIWA SHINJI KONDO MASAFUMI HATA TOSHIO OBAYASHI TAKESHI

(54) METHOD OF GROWING COMPOUND SEMICONDUCTOR, ITS LIGHT-EMITTING DEVICE, AND THE MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method of growing a compound semiconductor, which ensures a compound semiconductor having a good crystallinity and a low resistivity, and to provide a light-emitting device of the compound semiconductor which has good electric and optical characteristics by utilizing the method for growing the compound semiconductor, in addition to the manufacture of the light-emitting device. CONSTITUTION: A Ga1-xAlxN laver (0≤x, v≤1) is formed by adding a group III element, e.g. In, having a larger atomic radius than Ga and Al and compression distortion is given to a crystal to be formed, and it is made possible to reduce expansion distortion in the crystal caused by a nitrogen vacancy hole. As a result, concentration of free electrons in the crystal, as shown in the graph, is reduced, and a compound semiconductor

which has a good crystallinity with few lattice defects.



# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開平5-243614

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup><br>H 0 1 L 33/00 | 識別記号<br>C | 庁内整理番号<br>8934-4M | FI | 技術表示簡所 |
|---|-----------|-------------------|----|--------|
| 7772 00700                                | A         | 8934—4M           |    |        |
| H 0 1 S 3/18                              |           | 9170-4M           |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

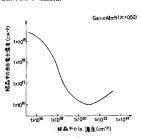
| (21)出願番号 | 特顯平4-45809     | (71)出願人 | 000005049             |
|----------|----------------|---------|-----------------------|
|          |                |         | シャープ株式会社              |
| (22)出駅日  | 平成4年(1992)3月3日 |         | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号   |
|          |                | (72)発明者 | 細羽 弘之                 |
|          |                |         | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ |
|          |                |         | * ープ株式会社内             |
|          |                | (72)発明者 | 須山 尚宏                 |
|          |                |         | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ |
|          |                |         | +ープ株式会社内              |
|          |                | (72)発明者 | ▲吉▼田 智彦               |
|          |                |         | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ |
|          |                |         | + ープ株式会社内             |
|          |                | (74)代理人 | 弁理士 山本 秀策             |
|          |                |         | 最終百に続く                |

(54) 【発明の名称 】 化合物半導体の成長方法、化合物半導体発光素子及びその製造方法

### (57)【要約】

【目的】 結晶性が良好で抵抗率の低い化合物半導体が 得られる化合物半導体の成長方法、及びこの成長方法を 利用した、電気的及び光学的特性が良好な化合物半導体 発光素子及びその製造方法を提供する。

【構成】 原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族 元素、例えばInを添加してGa<sub>1-x</sub>AI<sub>x</sub>N層(0≤x≤ 1)を形成することにより、形成される結晶に圧縮性歪 を与え、窒素空孔に起因する結晶中の拡張性歪を緩和す ることができる。その結果、図1に示すように結晶中の 自由電子濃度が減少し、格子欠陥の少ない結晶性の良好 な化合物半導体が得られる。



【特許請求の範囲】 【請求項1】 成長装置内でGa,,, A1, N層(0 ≤x≤ 1)を成長させる化合物半導体の成長方法において. 該Ga,-,Al,N層に、原子半径がGa及びAlよりも

大きいIII族元素を1×10<sup>17</sup> cm<sup>-1</sup>から7×10<sup>11</sup> cm<sup>-1</sup> までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の 成長方法。

【請求項2】 前記Ga1-xA1xN層を成長する際に、 ドナー不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物 半導体の成長方法。

【請求項3】 前記Ga,-\*AI\*N層を成長する際に、 アクセプター不純物をドーピングする、請求項1記載の 化合物半導体の成長方法。

【請求項4】 成長装置内でIn<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>A 1₁-x-, N層 (0 ≤x,y≤1)を成長させる化合物半導体の成長方法に おいて

該In、Ga、Al、、、N層に、原子半径がNよりも大 きいV族元素を1×10"(cm")から1×10"(cm")まで の濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長 方法。

【請求項5】 前記lnxGavAl1-x-vN層を成長す る際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項4記載 の化合物半導体の成長方法。

【請求項6】 前記 In, Ga, Al, -x-, N層を成長す る際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項 4 記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項7】 原子半径がNよりも大きいV族元素を1 ×10<sup>17</sup> cm<sup>-1</sup>から1×10<sup>11</sup> cm<sup>-1</sup>までの濃度範囲だけ添 加して、成長装置内でIn<sub>x</sub>Ga,Al<sub>1-x-</sub>,N層(0≤x, y≤1)を成長させる工程と、

該In、Ga、Al、、、、N層を利用してPN接合を形成 する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】 原子半径がNよりも大きいV族元素を1 ×1017cm 3から1×1011cm までの濃度範囲だけ添 加し、同時にドナー不純物をドーピングして、成長装置 内で l n x G a x A l 1-x-x N層(0 ≤x,y≤1)を成長させ る工程と、

該 In, Ga, Al, 、、、N層を利用してPN接合を形成 する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】 原子半径がNよりも大きいV族元素を1 40 ×1017cm<sup>-1</sup>から1×10<sup>21</sup>cm<sup>-1</sup>までの濃度範囲だけ添 加し、同時にアクセプター不純物をドーピングして、成 長装置内で In, Ga, A1, ..., N層(0≤x, v≤1)を成 長させる工程と、

該 In, Ga, Al, ..., N層を利用してPN接合を形成 する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。 【請求項10】 請求項7~請求項9記載のいずれかの 方法で製造された化合物半導体発光素子。

[発明の詳細な説明]

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、Ga1-xA1,N層(0 ≤x≤1)又は1nxGa,A1,-x-,N層(0≤x,v≤1)を 気相成長させる化合物半導体の成長方法に関し、より詳 しくは結晶性が良好で抵抗率の低い化合物半導体の成長 方法、並びにこの成長方法を応用した化合物半導体発光 素子及びその製造方法に関する。

## [0002]

[0005]

【従来の技術】GaN(空化ガリウム)はTIT終元素で あるガリウム及びV族元素である窒素から構成される化 10 合物半導体であり、直接遷移型バンド構造を有する。従 って、該化合物半導体を利用して、伝導帯-価電子帯間 遷移による紫外発光素子であって、室温で3.39eV 程度の禁制帯幅及び366nm程度のピーク波長を有す る紫外発光素子を製造できることが期待されている。 【0003】しかし、発光ダイオード及び半導体レーザ などの発光素子を得るにはP型結晶とN型結晶とを隣合 わせにしたいわゆるPN接合が必要であるが、従来はG aNからなるP型結晶を製造することは困難であった。 その理由は、GaNは禁制帯幅が大きいため、本来は室 20 温では絶縁体となるはずだが、従来の工程でGaNを製

造すると、不純物をドービングしない結晶(アンドーブ 結晶)でも常にN型結晶となり、しかもその自由電子濃 度は10°cm\*以上と極めて高くなるからである。これは 格子欠陥、特に窒素空孔がドナーとして働くためと考え られている。 【0004】また、P形結晶を得るために、Mg等のア

クセプター不純物をドーピングしてGa、、A1、NrO ≦x≦1)層を形成しても、Mgが不活性化された抵抗率 の高い結晶になってしまう。この原因についても格子欠 陥が考えられる。すなわち、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N(0≤x≤

1)結晶を形成する際に、V族元素である窒素の空孔が 発生し、該結晶の格子中に拡張性の歪が与えられ、この 拡張性の歪のために、ドーピングされたアクセプター不 純物はGa及びAlの格子位置に入り難くなり、そのた め不活性化されてしまうからである。

[発明が解決しようとする課題] このような問題を解決 する改善方法として、例えばJapanese Journal of Appl ied Physics 28(1989)n2112-n2114に開示された方法が ある。それは、電子線照射によりアクセプター不純物を 活性化する方法であって、MgをドープしたGaNのフ ィルムに電子線を照射することによってP型結晶を得た と報告しているが、その抵抗率は35Q・m、ホール濃度 は2×10%cm%と依然として高抵抗、低キャリア濃度

である。とのP型結晶を用いて製造された発光ダイオー ド(LED)素子は、紫外領域で発光しているが効率が悪 く、電気的特性の改善が今後の課題となっている。 【0006】このように従来の技術では、良好なPN接 合を実現できるような良好な結晶性と低い抵抗率とを有 50 するN型結晶及びP型結晶を製造(成長)することは困 難である。また、このような結晶を応用した発光ダイオ - ド素子等の化合物半導体発光素子についても十分な特 性が得られるものを製造できなかったのが現状である。 【0007】本発明は、上記の課題を解決するものであ り、格子欠陥がない良好な結晶が得られる化合物半導体 の成長方法、特に低抵抗の良好なP型結晶が得られる化 合物半導体の成長方法を提供することを目的とする。 【0008】また、本発明の他の目的は、電気的及び光 学的特性が良好な化合物半導体発光素子及びその製造方 法を提供することにある。 [0009]

3

「課題を解決するための手段】本発明の化合物半準体の 成長方法は、成長装置内でGa,-,A1,N層(0≤x≤ 1)を成長させる際に、該Ga,,,AI,N層に、原子半 径がGa及びA1よりも大きいIII族元素を1×101'c m<sup>3</sup>から7×10<sup>3</sup>cm<sup>3</sup>までの濃度範囲だけ添加する工 程を含んでおり、そのことにより上記目的が達成され

[0010]また、本発明の化合物半導体の成長方法 1)を成長させる際に、該ln,Ga,A1,, N層に、 原子半径がNよりも大きいV族元素を1×10<sup>17</sup>cm<sup>2</sup>か ち1×10<sup>1</sup> cm 'までの濃度範囲だけ添加する工程を含 んでおり、そのことにより上記目的が達成される。 【0011】前記のいずれの化合物半導体を成長する際

にも、ドナー不純物を同時にドーピングするとN型半導 体が得られ、アクセプター不純物を同時にドーピングす るとP型半端体が得られる。

【0012】また、本発明の化合物半導体発光素子の製 造方法は、原子半径がNよりも大きいV族元素を1×1 30 (アンモニア)又はN,(窒素ガス)をそれぞれ使用し 01'cmi\*から1×10''cmi\*までの濃度範囲だけ添加し て、成長装置内で l n , G a , A l , , , , N層 (0 ≤ x , v≤ 1)を成長させる工程と、該 In, Ga, A 1,..., N層を 利用してPN接合を形成する工程とを含んでおり、その ことにより上記目的が達成される。

【0013】また、前記の製造方法を利用して得られる 化合物半導体発光素子によっても、上記目的が達成され

\* a, A I, ..., N層を成長させる際に、ドナー不純物を同 時にドーピングする工程及び/又はアクセプター不純物 を同時にドーピングする工程を含む。

[0015]

【作用】上記のように、Ga1-xA1xN層(0≤x≤1) の結晶を形成する際に、Ga及びAlよりも原子半径の 大きいIII族元素、例えばlnを添加すると、又は、1 n, Ga, A1, ..., N層(0≤x, v≤1)の結晶を形成する 際に、Nよりも原子半径の大きいV族元素。例えばP.

10 As, Sbを添加すると、成長する結晶に圧縮性歪が与 えられる。これにより、窒素空孔に起因する結晶中の拡 張性歪を緩和することができる。その結果、格子欠陥 (点欠陥) の少ない結晶性の良好な化合物半導体が得ら れる。

【0016】また、上記の工程において、さらにアクセ ブター不純物を添加すれば、アクセブター不純物は容易 にIII族格子位置に入り、活性化されるため、低抵抗の 良好なP型結晶が得られる。

【0017】このようにして得られた結晶からなるPN は、成長装置内でIn,Ga,Al,...、N層(0≤x,y≤ 20 接合は、電気的及び光学的特性が良好である。このPN 接合を利用すれば 紫外から青色にかけての発光ダイオ ード (LED) 及び半導体レーザ (LD) 等の発光素子が実 現できる。

[0018]

【実施例】 [実施例1] Ga<sub>1-x</sub>A1<sub>x</sub>N層(0≤x≤1) を気相成長させるために、MOCVD (有機金属気相成 長法)装置を使用し、Gaの材料ガスとしてTMG(ト リメチルガリウム)を、A1の材料ガスとしてTMA (トリメチルアルミニウム)を、Nの材料としてNH。

tc. 【0019】また、Ga,-,A1,N層に添加される元素 として、Ga及びAlよりも原子半径の大きいIII族元 素を用いた。下記表 1 KIII族元素の共有結合半径を示 す。本実施例1では、表1に示したIII族元素の共有結 合半径をもとにlnを選択し、lnの材料ガスとしてT

MI(トリメチルインジウム)を使用した。

[0020]

[0014]前記の製造方法は、好ましくは、1nxG \* 【表1】

| 族元素 | 共有結合半径 (オングクトローム) |
|-----|-------------------|
| В   | 0.88              |
| A 1 | 1. 26             |
| Ga  | 1. 26             |
| l n | 1.44              |

5

【0022】MOCVD装置内でGaAs基板 FにTM G, TMA及びNH,を供給し、同時にTMIを供給 し、1nの濃度範囲が1×1011cm 7から1×1021cm - 'になるGa,, Al, N層 (x=0.50) を成長した。

【0023】図1に、得られた結晶中の自由電子濃度 と、1n濃度との関係を示す。図1から明らかなよう に、1 n 濃度が1×10<sup>11</sup> cm<sup>-1</sup>から1×10<sup>21</sup> cm<sup>-1</sup>まで の範囲で自由電子濃度が減少している。そして、1n濃 度が1×10<sup>11</sup>cm<sup>1</sup>のときに自由電子濃度は1×10<sup>11</sup> cm 'となり最小値を示した。この結果は、Inを添加し 10 ない場合の自由電子濃度が1×1019cm3以上であった てとを考えると、窒素空孔に起因する残留ドナー濃度が 1000分の1以下に減少したことを意味している。す なわち格子欠陥の少ない良好なGa1-xA1,N層(x= 0.50) の結晶が得られたことを示している。

【0024】同様の条件でGaN層及びAIN層を成長 させたところ、それぞれ自由電子の濃度が1×101°cm - \*から3×10 \* \*cm \* \*まで低減できた。従って、全ての 組成比(0≤x≤1)のGa, AI,N層について、In の添加による効果があるといえる。

【0025】次に、N型結晶を製造する場合について説 明する。

【0026】上記と同様の条件で Inを添加しながらG a,,,Al,N層を成長させる際に、ドナー不純物として SiH.ガスを、Siの濃度が1×10<sup>th</sup> cm<sup>-3</sup>程度となる ようにドーピングしたところ、2000ml/v·sの移 動度を有するN型結晶(N型伝導型結晶)が得られ、1 nを添加しないで得られたN型結晶に比べて移動度が大 幅に改善された。

する場合について説明する。

【0028】MOCVD装置内でGaAs基板トにTM G及びNH,を供給し、同時にInの濃度範囲が1×1 016cm3から1×1023cm3になるようにTMIを供給 し、との時さらに、アクセプター不純物としてDMZn (ジメチル亜鉛)をドーピングした。

【0029】図2に、得られたP型結晶中の活性化した\*

\*アクセプター濃度と、In濃度との関係を示す。図2か らわかるように、1n濃度が1×101'cm"から7×1 0 \*\* cm \*\* までの範囲で活性化したアクセプター濃度が増 加している。そして、1n濃度が1×1011cm1の時に 活性化したアクセプター濃度は5×1011cm1と最大値 を示した。この In 濃度を有する Ga N層の抵抗率は 5 Ωm、移動度は80 cm² /V・Sであり、同様の条件で1 n を添加せずに得られた結晶に比べて大幅に低抵抗化が実 現できた。

【0030】とれは原子半谷の大きいTIT能元素のIn を添加することにより窒素空孔に起因する格子歪を緩和 し、II族元素のアクセプター不純物がIII族元素の格子 位置に入り易く、かつ活性化されたためと考えられる。 【0031】また、アクセプター不純物としてZn以外 に、Mg、Be等の他のII族元素を用いてもよく、同様 の条件でGaN層を成長させたところ低抵抗のP型結晶 が得られた。

【0032】また、AIN層及びGa,,AI,N層(x = 0.50) を同様の条件で成長させた場合も、アクセプタ 20 一不純物及びInの添加によって良好なP型結晶が得ら れた。従って、全ての組成比(0 ≤x≤1)のGa<sub>1-x</sub>A1 、N層について、Inの添加による効果があるといえ

【0033】 [実施例2] 本実施例2では、Ga,-xA N層(0≤x≤1)を気相成長させるために、MOMB E(有機金属分子線エピタキシー法)装置を使用し、G aの材料ガスとしてTMGを、A1の材料ガスとしてT MAを、Nの材料としてNH,又はN,を使用した。 [0034]また、Ga, AI, N層に添加される元素 【0027】次に、P型結晶 (P型伝導型結晶)を製造 30 として、Nよりも原子半径の大きいV族元素を用いた。 下記表2にV族元素の共有結合半径を示す。本実施例2 では、表2に示したV族元素の共有結合半径をもとに P、As、及びSbを選択し、材料ガスとして、それぞ れPH,、AsH,、及びSbを使用した。

[0035] 【表2】

| V 族元素 共有結合半径(オングクトローム) |  |
|------------------------|--|
| N 0.70                 |  |
| P 1. 10                |  |
| A s 1. 18              |  |
| S b 1.36               |  |
| В і                    |  |

【0036】初めに、アンドーブ結晶を製造する場合に ついて説明する。

【0037】MOMBE装置内でGaAs基板上に、成 50 長温度600°Cで、TMG、TMA及びNH、を供給してG a<sub>1-x</sub>A 1, N層を (x=0.30) 成長し、この結晶中のV 族元素 (P. As 又はSb) の濃度範囲が1×1016m

- 'から1×10' 'cm' 'になるように、PH,、AsH,、 又はSbを供給した。

【0038】図3に得られた結晶中の自由電子濃度と、 P、As及びSb濃度との関係を示す。図3から明らか なように、P、As及びSb濃度が1×101°cm1から 1×10<sup>2</sup>: cm<sup>-1</sup>までの範囲で、自由電子濃度が減少して いる。そして、Pの場合は濃度が4×10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>のとき に自由電子濃度は1×1010mでとなり最小値を示し た。この結果は、Nよりも原子半径の大きいV族元素を 添加しない場合の自由電子濃度が1×1010mで以上で あったことを考えると、窒素空孔に起因する残留ドナー 濃度が1000分の1以下に減少したことを意味してい る。すなわち、格子欠陥の少ない良好なGa...A1.N 層 (x=0.30) の結晶が得られたととを示している。

- [0039] 同様の条件でGaN層及びA1N層を成長 させたところ、P、As及びSb濃度が1×10<sup>\*\*</sup>cm<sup>-\*</sup> から1×1013cm3までの範囲で、それぞれ自由電子濃 Gai-xAl,N層について、Nよりも原子半径の大きい V族元素の添加による効果があるといえる。
- [0040]次に、N型結晶を製造する場合について説 明する。
- 【0041】上記と同様の条件でNよりも原子半径の大 きいV族元素を添加しながらGa1-xA1xN層を成長さ せる際に、ドナー不純物としてSiH.ガスを、Siの 濃度が1×10°°cm°程度となるようにドーピングしたと Cろ、2000cm / V·Sの移動度を有するN型結晶が 得られ、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加しな 30 いで得られたN型結晶に比べて移動度が大幅に改善され t-
- 【0042】次に、P型結晶を製造する場合について説 明する。
- [0043] MOMBE装置内でGaAs基板上に、T MG、TMA及びNH,を供給してGa,,Al,N層(x = 0.30) を成長し、同時にこのGa,,A1,N層中の P、As又はSbの濃度範囲が1×1016cmでから1× 体をそれぞれ供給した。この時さらに、アクセプター不 40 板301を、温度600℃まで加熱し、TMG、N, 純物として2nをドーピングした。
- 【0044】図4に、得られた結晶中の活性化したアク セプター濃度と、P、As及びSb濃度との関係を示 す。図4からわかるように、P、As及びSb濃度が1 ×10<sup>1</sup>° cm<sup>-</sup>'から1×10<sup>1</sup>' cm<sup>-</sup>'までの範囲で、活性化 したアクセプター濃度が増加している。そして、Pの場 合は濃度が1×10<sup>22</sup>cm<sup>2</sup>の時に活性化したアクセプタ ー濃度が1.1×1010m-1と最大値を示した。このP 濃度を有するG a 1. A 1. N層の抵抗率は5 Ωm. 移動 度は80 cm²/V・5であり、同様の条件でNよりも原子半 50 [0053]次に、TMG、N<sub>2</sub>及びPH<sub>3</sub>を供給したま

径の大きいV族元素を添加せずに得られた結晶に比べ、 大幅に低抵抗化を実現できた。

[0045] これはNよりも原子半径の大きいV族元素 を添加することにより窒素空孔に起因する格子歪を緩和 し、II族元素のアクセプター不純物がIII族元素の格子 位置に入り易く、かつ活性化され易くなったためと考え **られる。** 

【0046】また、アクセプター不純物として2n以外 にMg、Be等の他のII族元素を利用して、同様の条件 10 でGa,-,Al,N層を成長させた場合も、P、As又は Sbを添加することにより低抵抗のP型結晶が得られ

【0047】また、AIN層及びGaN層を同様の条件 で成長させた場合も、アクセプター不純物、及びP、A s又はSbの添加によって良好なP型結晶が得られた。 従って、全ての組成比(0 ≤x≤1)のGa<sub>1-x</sub>A1,N層 について、Nよりも原子半径の大きいV族元素の添加に よる効果があるといえる。

[0048]また、In,Ga,Al,-x-,N層(0≤x,v 度が低減できた。従って、全ての組成比(0 ≤x≤ 1)の 20 ≤ 1)を、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加し て、同様の条件で成長させたところ、Ga1-xA1xN層 (0 ≤x≤1)の場合よりもさらに良好な結晶が得られ た。すなわち、本実施例2 における結果は、Ga, A l,N層(0 ≦x ≦ 1)を In,Ga,Al,-,-,N層(0 ≦x, y≤ 1 )に置き換えることにより、さらに改善されるもの

> [0049]以上の実施例1、2ではMOCVD装置又 はMOMBE装置を利用したが、MBE(分子線エピタ キシー法)装置等の他の装置でもよい。Ga. A1及び Nの材料、Ga及びAlよりも原子半径の大きいTTT旋 元素の材料、及びNよりも原子半径の大きいV族元素の 材料も、本実施例以外の他の化合物を用いてもよい。基 板についても、GaAs基板以外にSi、InP. Ga P等の他の半進体基板及びサファイヤ基板を用いても効 果があることは言うまでもない。

> [0050] [実施例3] 実施例2によって得られる化 合物半導体を利用して、図5(a)~(b)に示す半導体レー ザ素子を製造した。以下にその製造方法を説明する。 [0051]まず、MOMBE装置内でN型GaAs基

SiH,及びPH,を供給して、N型GaNからなるバッ ファ層302をその厚さが0、2μmとなるように成長 させる。ここで、バッファ層302は2種以上の半導体 層による超格子でもよい。

[0052]次に、図5(a)に示すように、TMG、 N, SiH, 及びPH, を供給したままでさらにTMA の供給を開始し、N型Ga1-xA1xN層(x=0.30)を その厚さが1µmとなるように成長させて、N型クラッ ド層303を形成する。

まで、TMA及びSiH,の供給を停止し、GaN層を その厚さが0、1μmとなるように成長させて、活性層 304を形成する。ととで該活性層304は、同時に丁 MAを供給して得られるGa1-xA12N層であっても、 SiHa、DEZn等のドーパントを供給して得られる 結晶であってもよい。

【0054】次に、TMG、N<sub>2</sub>及びPH<sub>4</sub>を供給したま まで、さらにTMA及びDEZnの供給を開始し、P型 Ga1-xA1,N層(x=0.30)をその厚さが1µmとな るように成長させて、P型クラッド層305を形成す る.

【0055】次に、図5(b)に示すように、TMG. N,、PH,及びDEZnを供給したままでTMAの供給 を停止して、P型GaN層をその厚さが0.5µmとな るように成長させて、P型コンタクト層306を形成す

【0056】続いて、P型電極310及びN型電極31 1を積層させ、これにより図5 (c)に示す半導体レーザ 素子を作製する。ととで、PH」は全ての層の成長中に した。

【0057】本実施例では、全面電極型の半導体レーザ 素子を例にとって説明しているが、同様の製造方法を利 用してストライブ構造をもつ半導体レーザ素子を製造す ることも可能である。また、2回以上の成長を用いて導 波路を作製することも可能である。

[0058] また、Ga,-,AlxN層の組成比xを適宜 に変更できるととは言うまでもなく、導電型は全て逆で もよい。また、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N層の成長時に同時にln x.v≤1)として成長させてもよい。

【0059】さらに、クラッド層303及び305のG a<sub>1-x</sub>AI<sub>x</sub>N層又はIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>AI<sub>1-x-y</sub>N層の組成比 であるx又は/及びyは積層方向に沿って変化していて もよく、SCH構造やGDIN-SCH構造も可能であ る。また、活性層304についても量子井戸構造及び多 重量子井戸構造でもよい。

【0060】本実施例の製造方法により製造された半導 体レーザは室温で連続発振が得られ、ピーク波長は37 ○nm付近であった。光出力は3mWであったが、紫外 40 305 クラッド層 発光素子が実現できた。

【0061】また、同様の製造方法で、活性層304の

厚さが1 μ m程度となるようにしたところ、ビーク波長 367nmで発光し、LED (発光ダイオード) として 使用可能な発光素子が得られた。

#### [0062]

【発明の効果】本発明の化合物半導体の成長方法によれ ば、原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族元素を 添加してGa<sub>1-x</sub>A 1,N層(0 ≤ x ≤ 1)を、又は、原子 半径がNよりも大きいV族元素を添加してIn、Ga、A 1,..., N層(0≤x,v≤1)を成長させるので、点欠陥が 10 なく結晶性が良好な、かつ抵抗率の低い化合物半導体を 製造することができる。

【0063】また、特に請求項2及び請求項5記載の化 合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現 できるN型結晶を得ることができる。

【0064】また、特に請求項3及び請求項6記載の化 合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現 できるP型結晶を得るととができる。

【0065】また、特に請求項7~請求項9記載の化合 物半導体発光素子の製造方法によれば、電気的特性及び おいてその濃度が1×1012mm2程度になるように供給 20 光学的特性が良好な化合物半導体発光素子を実現でき

# 【図面の簡単な説明】

【図1】Ga<sub>1-</sub>A1,N層(x=0.50)中のIn濃度と自 由電子濃度との関係を示すグラフ。

[図2] アクセプター不純物を添加したGaN層中の I n濃度と活性化したアクセプター濃度との関係を示すグ

[図3] ln,Ga,A1,...N層(x=0.30)中のP. A s 及びS b 濃度と自由電子濃度との関係を示すグラフ。 の材料ガスを供給して、1nxGavA1,...vN層(0≤ 30 【図4】アクセプター不純物を添加した1nxGavA1 1-x-y N層 (x=0.30)中のP、As及びSb濃度と活性化 したアクセプター濃度との関係を示すグラフ。

[図5]本発明の方法によって製造される化合物半導体 レーザー素子の断面図。

## 【符号の説明】

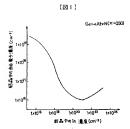
301 GaAs基板

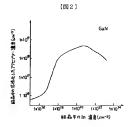
302 パッファ屋

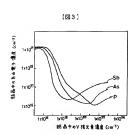
303 クラッド層

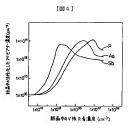
304 活性層

306 コンタクト層 310,311 電極

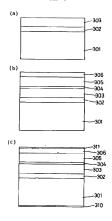












#### フロントページの続き

(72)発明者 兼岩 進治 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内

(72)発明者 近藤 雅文 大阪府大阪市阿佐野区長池町22米225

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャーブ株式会社内

(72)発明者 幡 俊雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内

(72)発明者 大林 健

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

```
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
[部門区分] 第7部門第2区分
[発行日] 平成11年(1999)11月30日
[公開番号] 特開平5-243614
[公開日] 平成5年(1993) 9月21日
[年通号数]公開特許公報5-2437
[出願番号]特願平4-45809
【国際特許分類第6版】
 H01L 33/00
 H015 3/18
[FI]
 H01L 33/00
 H01S 3/18
【手続補正書】
【提出日】平成11年2月25日
                                    【請求項7】 前記1n,GayAl,-x-vN層を成長す
【手続補正1】
                                    る際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項
[補正対象書類名] 明細書
                                    5 載の化合物半導体の成長方法。
【補正対象項目名】特許請求の範囲
                                    【請求項8】 原子半径がNよりも大きいV族元素を1
【補正方法】 変更
                                    ×10<sup>17</sup> cm<sup>-1</sup>から1×10<sup>11</sup> cm<sup>-1</sup>までの濃度範囲だけ添
【補正内容】
                                    加して、成長装置内で In, Ga, Al, -, -, N層(0≤
【特許請求の範囲】
                                    x, y ≤ 1) を成長させる工程と、
【請求項 1 】 成長装置内でGa,,,A1,N層(0≤x
                                    該 In, Ga, Al, 、、N層を利用してPN接合を形成
                                    する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。
≤1)を成長させる化合物半導体の成長方法において、
該Ga, Al, N層に、原子半径がGa及びAlよりも
                                    【請求項9】 原子半径がNよりも大きいV族元素を1
大きいIII族元素を1×101'cm1'から7×101'cm1
                                    ×10<sup>1</sup>'cm<sup>-1</sup>から1×10<sup>1</sup>'cm<sup>-1</sup>までの濃度範囲だけ添
までの濃度範囲がけ添加する工程を含む化合物半導体の
                                    加し、同時にドナー不純物をドーピングして、成長装置
成長方法。
                                    内でInxGavAlvxx、N層(0≤x, y≤1)を成
【請求項2】 前記Ga,,,A1,N層を成長する際に、
                                    長させる工程と、
ドナー不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物
                                    該 I n, G a, A I, , , , , N層を利用して P N接合を形成
半導体の成長方法。
                                    する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。
【請求項3】 前記Ga1-xA1xNに、Inを添加しな
                                    【請求項10】 原子半径がNよりも大きいV族元素を
がらSiをドーピングしてN型結晶層を形成することを
                                    1×10<sup>1</sup> 'cm<sup>1</sup>' から1×10<sup>2</sup> 'cm<sup>1</sup>' までの濃度範囲だけ
特徴とする請求項2 に記載の化合物半導体の成長方法。
                                    添加し、同時にアクセプター不純物をドービングして、
【請求項4】 <u>前記Ga<sub>1-x</sub>AⅠ<sub>x</sub>N層を成長する際に、</u>
                                    成長装置内でInxGavAI1-x-vN層(0≤x, y≤
アクセプター不純物をドービングする、請求項1記載の

    を成長させる工程と、

化合物半導体の成長方法。
                                    該 In, Ga, Al, -x-、N層を利用してPN接合を形成
【請求項5】 成長装置内でIn、Ga、Al、-x-、N層
                                    する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。
(0≤x, y≤1)を成長させる化合物半導体の成長方
                                    【請求項11] 活性層上に設けられたGa, , A1, N層
法において、
                                    からなるP型クラッド層と、該P型クラッド層上に設け
波 In<sub>*</sub>Ga<sub>*</sub>A 1,-,*,N層に、原子半径がNよりも大
                                    られたGaNからなるP型コンタクト層とを有してなる
きいV族元素を1×101'cmi'から1×101'cmi'まで
                                    ことを特徴とする化合物半導体発光素子。
の濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長
                                    【手続補正21
方法。
                                    【補正対象書類名】明細書
【請求項6】 <u>前記 l n x G a yA l 1 - x - v N層を成長す</u>
                                    【補正対象項目名】0063
る際に、ドナー不純物をドービングする、請求項5載の
                                    【補正方法】変更
化合物半導体の成長方法。
                                    【補正内容】
```

【0063】また、特に請求項2、3及び請求項6記載 の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を 実現できるト型結晶を得ることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更 【補正内容】

【0064】また、特に請求項4及び請求項7記載の化 合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現 できるP型結晶を得ることができる。 (手続補正4)

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更 (補正内容)

【0065】また、特に請求項8~請求項10記載の化 合物半導体発光素子の製造方法によれば、電気的特性及

び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子を実現でき

#### FP03150-IDS

Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5-243614

### SPECIFICATION < EXCERPT>

[0033] [Second Embodiment]

In the second embodiment, for vapor-phase growth of a  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer ( $0 \le x \le 1$ ), a MOMBE (metalorganic molecular beam epitaxy) apparatus was used with TMG as a material gas of Ga, TMA as a material gas of Al, and  $NH_3$  or  $N_2$  as a material of N.

[0034] In addition, a Group V element whose atomic radius is larger than that of N was used as an element added to the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer. Table 2 given below shows covalent bond radiuses of Group V elements. In the second embodiment, P, As, and Sb were selected on the basis of the covalent bond radiuses of the Group V elements shown in Table 2, and PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, and Sb were used respectively as material gases.

[0035]

| Group V ele | ment Covalent bond radiuses (angstrom) |
|-------------|--|
| V族元素        | 共有結合半径(オングクトローム)                       |
| N           | 0.70                                   |
| P           | 1. 10                                  |
| A s         | 1. 18                                  |
| Sb          | 1.36                                   |
| Ві          | , <del>-</del>                         |

[0036] First, the case of manufacturing an undoped crystal is described below.

[0037] The  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer (x = 0.30) was grown by supplying TMG, TMA, and  $NH_3$  on a GaAs substrate in the MOMBE apparatus at

a growth temperature of 600°C, and PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, or Sb was supplied so that a concentration range of the Group V element (P, As, or Sb) in this crystal is from  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> to  $1 \times 10^{23}$  cm<sup>-3</sup>.

[0038] FIG. 3 shows relations between free electron concentrations in the obtained crystal and P, As, and Sb concentrations. As is clear from FIG. 3, the free electron concentrations decrease when the P, As, and Sb concentrations are in the range from  $1\times10^{16}~\rm cm^{-3}$  to  $1\times10^{23}~\rm cm^{-3}$ . In the case of P, when the concentration is  $4\times10^{21}~\rm cm^{-3}$ , the free electron concentration has a minimum value of  $1\times10^{16}~\rm cm^{-3}$ . The result indicates that a residual donor concentration caused by nitrogen vacancies was reduced to no more than 1/1000, considering that the free electron concentration in the case of not adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N was equal to or more than  $1\times10^{19}~\rm cm^{-3}$ . Which is to say, the result indicates that a favorable  $\rm Ga_{1-x}Al_xN$  layer (x = 0.30) crystal with few lattice defects was obtained.

[0039] When each of a GaN layer and an AlN layer was grown under the same conditions, the free electron concentrations can be reduced with the P, As, and Sb concentrations being in the range from  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> to  $1 \times 10^{23}$  cm<sup>-3</sup>. Thus, the effects of the addition of the Group V element whose atomic radius is larger than that of N can be attained for all composition ratios ( $0 \le x \le 1$ ) of the Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N layer.

[0040] Next, the case of manufacturing an N-type crystal is described below.

[0041] When, at the time of growing the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer while adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N under the same conditions as above, the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer was doped with  $SiH_4$  gas as a donor impurity so as to have a Si concentration of about  $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, an N-type crystal having mobility of 2000 cm<sup>2</sup>/V·S was obtained. Hence, the mobility was

significantly improved when compared with an N-type crystal obtained without adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N.

[0042] Next, the case of manufacturing a P-type crystal is described below.

[0043] The  $Ga_{1-x}AI_xN$  layer (x = 0.30) was grown by supplying TMG, TMA, and NH<sub>3</sub> on a GaAs substrate in the MOMBE apparatus, and simultaneously solid PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, or Sb was supplied so that a concentration range of P, As, or Sb in the  $Ga_{1-x}AI_xN$  layer is from 1 ×  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> to 1 ×  $10^{23}$  cm<sup>-3</sup>. When doing so, the  $Ga_{1-x}AI_xN$  layer was further doped with Zn as an acceptor impurity.

[0044] FIG. 4 shows relations between activated acceptor concentrations in the obtained crystal and P, As, and Sb concentrations. As can be understood from FIG. 4, the activated acceptor concentrations increase when the P, As, and Sb concentrations are in the range from  $1\times10^{16}$  cm<sup>-3</sup> to  $1\times10^{23}$  cm<sup>-3</sup>. In the case of P, when the concentration is  $1\times10^{22}$  cm<sup>-3</sup>, the activated acceptor concentration has a maximum value of  $1.1\times10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. The Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N layer with this P concentration has resistivity of 5  $\Omega$ m and mobility of 80 cm<sup>2</sup>/V·S. Hence, a significantly lower resistance can be realized when compared with a crystal obtained without adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N under the same conditions.

[0045] This can be attributed to that, by adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N, a lattice strain caused by nitrogen vacancies can be alleviated, making it easer for the acceptor impurity which is a Group II element to enter into lattice locations of a Group III element and to activate.

[0046] Moreover, even in the case of growing the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer under the same conditions using a Group II element, such as Mg or Be, other than Zn as the acceptor impurity, a low-resistance P-type crystal was obtained by adding P, As, or Sb.

[0047] When each of an AIN layer and a GaN layer was grown under the same conditions, a favorable P-type crystal was obtained by adding the acceptor impurity and P, As, or Sb, too. Thus, the effects of the addition of the Group V element whose atomic radius is larger than that of N can be attained for all composition ratios ( $0 \le x \le 1$ ) of the Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N layer.

[0048] Furthermore, when an  $\operatorname{In}_x \operatorname{Ga}_y \operatorname{Al}_{1 \cdot x \cdot y} \operatorname{N}$  layer  $(0 \le x, y \le 1)$  was grown under the same conditions by adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N, a more favorable crystal than in the case of the  $\operatorname{Ga}_{1 \cdot x} \operatorname{Al}_x \operatorname{N}$  layer  $(0 \le x \le 1)$  was obtained. In other words, the result in the second embodiment can further be improved by replacing the  $\operatorname{Ga}_{1 \cdot x} \operatorname{Al}_x \operatorname{N}$  layer  $(0 \le x \le 1)$  with the  $\operatorname{In}_x \operatorname{Ga}_y \operatorname{Al}_{1 \cdot x \cdot y} \operatorname{N}$  layer  $(0 \le x, y \le 1)$ .

[0049] The first and second embodiments described above use a MOCVD apparatus or a MOMBE apparatus, but other apparatuses such as a MBE (molecular beam epitaxy) apparatus may also be used. Moreover, compounds other than those in the embodiments may be used as the materials of Ga, Al, and N, the material of the Group III element whose atomic radius is larger than those of Ga and Al, and the material of the Group V element whose atomic radius is larger than that of N. Regarding the substrate, too, the same effects can of course be achieved even when using a sapphire substrate or other semiconductor substrates such as Si, InP, GaP, and the like, instead of the GaAs substrate.

# [0050] [Third Embodiment]

A semiconductor laser device shown in (a) to (b) in FIG. 5 was manufactured using a compound semiconductor obtained according to the second embodiment. A manufacturing method of such a semiconductor laser device is described below.

[0051] First, an N-type GaAs substrate 301 is heated to a temperature of  $600^{\circ}$ C in the MOMBE apparatus, and TMG,  $N_2$ , SiH<sub>4</sub>, and PH<sub>3</sub> are supplied to grow a buffer layer 302 made of N-type GaN

so as to have a thickness of 0.2 µm. Here, the buffer layer 302 may be a superlattice of two or more types of semiconductor layers.

[0052] Next, while continuing to supply TMG, N<sub>2</sub>, SIH<sub>4</sub>, and PH<sub>3</sub>, further the supply of TMA is started, and an N-type Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N layer (x = 0.30) is grown so as to have a thickness of 1  $\mu$ m, as a result of which an N-type cladding layer 303 is formed as shown in (a) in FIG. 5.

[0053] Next, while continuing to supply TMG,  $N_2$ , and PH<sub>3</sub>, the supply of TMA and SiH<sub>4</sub> is stopped, and a GaN layer is grown so as to have a thickness of 0.1  $\mu$ m, as a result of which an active layer 304 is formed. Here, the active layer 304 may be a Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>N layer obtained by simultaneously supplying TMA, or a crystal obtained by supplying a dopant such as SiH<sub>4</sub>, DEZn, or the like.

[0054] Next, while continuing to supply TMG,  $N_2$ , and  $PH_3$ , further the supply of TMA and DEZn is started, and a P-type  $Ga_{1-x}AI_xN$  layer (x=0.30) is grown so as to have a thickness of 1  $\mu$ m, as a result of which a P-type cladding layer 305 is formed.

[0055] Next, while continuing to supply TMG,  $N_2$ , PH<sub>3</sub>, and DEZn, the supply of TMA is stopped, and a P-type GaN layer is grown so as to have a thickness of 0.5  $\mu$ m, as a result of which a P-type contact layer 306 is formed as shown in (b) in FIG. 5.

[0056] Following this, a P-type electrode 310 and an N-type electrode 311 are laminated, thereby manufacturing a semiconductor laser device shown in (c) in FIG. 5. Here, PH $_3$  is supplied so as to have a concentration of about 1  $\times$  10 $^{22}$  cm $^{-3}$  during the growth of all layers.

[0057] Though this embodiment describes a semiconductor laser device of an all surface electrode type as an example, a semiconductor laser device having a stripe structure can also be manufactured using the same manufacturing method. Moreover, a waveguide can be manufactured using the growth two or more times.

[0058] In addition, a composition ratio x of the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer can of course be changed according to need, and each conductivity type may be reversed. Moreover, an  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$  layer ( $0 \le x$ ,  $y \le 1$ ) may be grown by simultaneously supplying a material gas of In during the growth of the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer.

[0059] Furthermore, x and/or y which is a composition ratio of the  $Ga_{1-x}Al_xN$  layer or the  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$  layer of the cladding layers 303 and 305 may change along a lamination direction, and an SCH structure or a GDIN-SCH structure is also applicable. Additionally, the active layer 304 may have a quantum well structure or a multiple quantum well structure.

[0060] The semiconductor laser manufactured according to the manufacturing method of this embodiment produced continuous oscillation at a room temperature, and exhibited a peak wavelength of about 370 nm. Though a light output was 3 mW, an ultraviolet light emitting device can be realized.

[0061] Moreover, when the active layer 304 was formed so as to have a thickness of about 1  $\mu$ m in the same manufacturing method, light was emitted at a peak wavelength of 367 nm, and thus a light emitting device usable as an LED (light emitting diode) can be obtained